Aus der physikalisch-chemischen Abteilung des chemischen Instituts der Universität Breslau.

Das Gleichgewicht zwischen Ferro-Ferri- und Silber-Ion und metallischem Silber.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Königl. Universität zu Breslau

eingereicht

und mit Genehmigung derselben veröffentlicht von

Mary Violette Dover

aus Canada.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Montag, den 10. August 1908, 12 Uhr

im Musiksaal

Vortrag:

Die Bedeutung Lavoisiers für die Chemie

nachher

Promotion.

Breslau 1908.

Druck von Grass, Barth & Comp. (W. Friedrich).

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548224_0002

Meinen lieben Eltern.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau.

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Ladenburg.

Das mündliche Examen hat stattgefunden am 29. Juli 1908.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom November 1906 bis April 1908 im chemischen Institute der königlichen Universität Breslau ausgeführt.

Herr Professor Dr. R. Abegg

regte mich zu meiner Arbeit an und unterstützte mich bei ihrer Ausführung aufs freundlichste. Das liebenswürdige Interesse, das er meinen Studien entgegengebracht hat, die Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit und seine stete Förderung meiner wissenschaftlichen Ausbildung verpflichten mich ihm zu dauerndem, herzlichem Dank.

Es sei mir gestattet, dem Direktor des chemischen Instituts

Herrn Geheimen Regierungsrat
Prof. Dr. A. Ladenburg

für sein Wohlwollen meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Auch meinen übrigen Herren Lehrern, vor allem Herrn

Professor Dr. C. Hintze,
Professer Dr. O. Lummer,
Professor Dr. Baumgartner,

sowie den Herren

Privatdozent Dr. O. Sackur,
Dr. G. Baumann

und

Dr. H. Pick

bleibe ich herzlich dankbar für reiche, wissenschaftliche Anregung und stetes freundliches Interesse und Wohlwollen.

Das Gleichgewicht zwischen Ferro-Ferri- und Silber-Ion und metallischem Silber.

Unter einem Oxydationsvorgang verstand man früher die Zuführung von Sauerstoff. Seit langer Zeit jedoch werden die Ausdrücke Oxydation und Reduktion in einem weiteren Sinne gebraucht als ihrer ursprünglichen Bedeutung entspricht.

So bezeichnet man auch z. B. den Vorgang

$$FeCl_2 + Cl \rightarrow FeCl_3$$

als eine Oxydation, obwohl hier gar kein Sauerstoff in Reaktion tritt. Ebenso sagt man bei der Reaktion:

$$CuCl_2 + Fe \rightarrow Cu + FeCl_2$$

das Kupfer erleide eine Reduktion, das Eisen eine Oxydation. Mit Hilfe der Anschauungen der elektrolytischen Dissoziationstheorie können wir, wenn es sich um Lösungen handelt, die doch mindestens zum Teil ionisiert sind, das gemeinsame dieser Erscheinungen folgendermaßen zusammenfassen:

Oxydation ist Aufnahme positiver oder Abgabe negativer elektrischer Ladungen.

Reduktion ist Aufnahme negativer oder Abgabe positiver Ladungen.

Beispiele für Oxydation wären also:

$$Fe^{\cdot\cdot} + \oplus = Fe^{\cdot\cdot\cdot}$$

$$Fe + 2\oplus = Fe^{\cdot\cdot},$$

für Reduktion:

$$Cu^{\cdot\cdot} - 2\oplus = Cu.$$

Nach der Nernst'schen Theorie der galvanischen Stromerzeugung ist die Tendenz, mit der ein Metall in den Ionenzustand überzugehen sucht, erstens von einer dem Metall eigentümlichen Konstanten, dem elektrolytischen Lösungsdruck und zweitens von der Ionenkonzentration der Lösung, in der sich das Metall befindet, abhängig. Betrachten wir z. B. die Kraft des Vorganges

$$Ag \rightarrowtail Ag^{\cdot}.$$

Ist ε_n die Kraft, mit welcher Silber in Berührung mit einer 1-normalen Lösung seines Ions in Lösung zu gehen bestrebt ist, so ist die Kraft des Vorganges für den Fall einer c-normalen Lösung:

$$\varepsilon = \varepsilon_n - \frac{RT}{F} \ln c$$

Dabei bedeutet T die absolute Temperatur, F die elektrolytische Ladung des einwertigen Ions, ln den natürlichen Logarithmus und R die Gaskonstante, welche in elektrischen Einheiten auszudrücken ist, wenn wir ε in Volt messen wollen. ε_n, das sogenannte Normalpotential, steht in naher Beziehung zum elektrolytischen Lösungsdruck.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse, wenn es sich um den Übergang eines Ions in eine höhere Oxydationsstufe handelt. Betrachten wir zum Beispiel die Kraft des Vorgangs $Fe^{\cdot\cdot} \rightarrowtail Fe^{\cdot\cdot\cdot}$. Diese habe für den Fall, daß beide Ionenarten in Normalkonzentration vorliegen den Wert ε'_n.

Haben wir dagegen die beliebigen Ionenkonzentrationen $c_n{\cdot\cdot}$ und $c_n{\cdot\cdot\cdot}$, so wird das Potential:

$$\varepsilon' = \varepsilon_n - \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{Fe\cdot\cdot\cdot}}{c_{Fe\cdot\cdot}}$$

Aus letzterer Gleichung ersieht man, daß eine Änderung beider Ionenkonzentrationen im gleichen Verhältnis in diesem Falle ohne Einfluß ist. Die Kraft des umgekehrten Vorgangs, welcher unter Abgabe von Ladungen verläuft, ist dann offenbar

$$-\varepsilon' = -\varepsilon'_n + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{Fe\cdot\cdot\cdot}}{c_{Fe\cdot\cdot}}.$$

Nun ist jeder chemische Oxydationsvorgang mit einem Reduktionsvorgang gepaart. Beide werden solange verlaufen müssen, bis durch fortgesetzte Änderung der einzelnen Ionenkonzentrationen beide Potentiale einander gleich geworden sind, d. h. sich das Gleichgewicht halten.

Wenn wir also die Reaktion

$$Ag + Fe\cdot\cdot\cdot \rightleftarrows Ag\cdot + Fe\cdot\cdot$$

verlaufen lassen, so muß sie zu einem Gleichgewichtszustand führen, in welchem $\varepsilon = -\varepsilon'$; folglich muß

$$\varepsilon_n - \frac{RT}{F} \ln c_{Ag\cdot} = -\varepsilon'_n + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{Fe\cdot\cdot}}{c_{Fe\cdot\cdot\cdot}}$$

sein, oder:

$$\varepsilon_n + \varepsilon'_n = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{Fe\cdot\cdot} \, c_{Ag\cdot}}{c_{Fe\cdot\cdot\cdot}}.$$

Bei gegebener Temperatur sind ε_n, ε'_n, R, T, F sämtlich Konstanten; folglich muß auch

$$\frac{c_{Fe\cdot\cdot} \, c_{Ag\cdot}}{c_{Fe\cdot\cdot\cdot}} = K$$

eine Konstante sein.

Die Reaktion

$$Fe^{\cdot\cdot} + Ag^{\cdot} = Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Ag$$

führt zu einem Gleichgewichtszustande mit analytisch meßbaren Konzentrationen aller drei Ionenarten. Die nähere Untersuchung desselben habe ich auf Anregung von Herrn Professor Dr. Abegg unternommen. Die Resultate meiner analytischen Gleichgewichtsbestimmungen[1]) bilden den Inhalt der vorliegenden Arbeit.

---

[1]) Einige Potentialmessungen sollen später veröffentlicht werden.

Teil I.

Chemikalien, Versuchsanordnung und Analyse der Gleichgewichtslösungen.

Die in der folgenden Untersuchung benutzten Chemikalien waren von der Firma Kahlbaum als „rein“ bezogen. Alle Stoffe wurden auf ihre Reinheit geprüft, und in keinem Falle konnte ein fremder Stoff gefunden werden. Schließlich wurde noch eine quantitative Analyse von jedem gemacht.

Ferrosulfat.

Dieses Salz wurde mit Permanganat titriert, das Sulfat als Bariumsulfat bestimmt:

Berechnet: 0,1420 g $FeSO_4$ 0,0285 g Fe = 20,11 % Fe.
Gefunden: 0,1420 g $FeSO_4$ 0,0283 g Fe = 19,92 % Fe.
Berechnet: 0,1332 g $FeSO_4$ 0,0460 g SO_4 = 34,5 % SO_4.
Gefunden: 0,1332 g $FeSO_4$ 0,0459 g SO_4 = 34,45 % SO_4.

Ferronitrat.

Die Lösung dieses Salzes wurde hergestellt, indem man eine Lösung des obigen Ferrosulfates mit der äquivalenten Menge[1]) Bariumnitrat versetzte. Für jeden Versuch kam frisch hergestellte Ferrosulfatlösung zur Anwendung.

Ferrisulfat.

Die Lösung einer gewogenen Menge des Salzes wurde mit Zink reduziert und mit Permanganat titriert. Es ergab sich der Eisengehalt zu 27,87% berechnet für $F_2(SO_4)_3$: 27,95.

[1]) Es wurde ein ganz kleiner Überschuß von $Ba(NO_3)_2$ angewandt.

Ferrinitrat.

Die unmittelbare titrimetrische Bestimmung war hier nicht anwendbar, weil das Nitrat am Reduktionsprozeß teilnimmt. Das Salz wurde durch Erhitzen in Fe_2O_3 übergeführt.

Berechnet:

0,2176 g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$ 0,0301 g Fe = 13,83 % Fe.

Gefunden:

0,2176 g $Fe(NO_3)_3$ 0,0289 g Fe = 13,28 % Fe.

Silbersulfat.

Das Silber wurde mit Ammoniumrhodanid titriert; (Indikator: Ferrisulfat).

Berechnet: 0,2014 gr. Ag_2SO_4 0,1395 gr. Ag = 69,23 % Ag.
Gefunden: „ „ „ 0,1394 „ „ = 69,13 % Ag.
Berechnet: „ „ „ 0,0620 gr. SO_4 = 30,76 % SO_4.
Gefunden: „ „ „ 0,0618 „ „ = 30,65 % SO_4.

Silbernitrat.

Berechnet: 0,8462 gr. $AgNO_3$ 0,5374 gr. Ag = 63,51 % Ag.
Gefunden: „ „ „ 0,5372 „ „ = 63,48 % Ag.

Asbest.

Die zur Verwendung gelangte Asbestwolle wurde mit konzentrierter Salzsäure unter Zusatz von etwas Kaliumchlorat gekocht und dann sorgfältig gewaschen.

Die Lösungen wurden im allgemeinen in einem Thermostaten von 25,5° C (± 0,1° C) geschüttelt. Um die Gleichgewichtslösungen zu analysieren, war es nötig, sie vom fein verteilten Silber zu filtrieren, ohne sie aus dem Thermostaten zu entnehmen und zwar bei möglichst weitgehendem Ausschluß von Luft. Dies wurde durch folgendes Verfahren erreicht:

Es wurde ein Filter hergestellt, indem ein wenig gereinigter Asbest in ein kurzes Stück Glasrohr von der nebenstehenden Form (vergleiche Figur I) hineingesteckt wurde. Das Glasstück wurde mit einem Stück Gummischlauch an die Pipette angesetzt und die Pipette an die Luftpumpe angeschlossen. Auf diese Weise wurde die Lösung vom Silber befreit und die Filtration ohne Temperaturänderung vollzogen. Wie weiter unten gezeigt werden wird, verläuft die Reaktion nach der Gleichung:

$$\text{(I.)} \qquad 2\ FeSO_4 + Ag_2SO_4 \rightleftarrows Fe_2(SO_4)_3 + 2\ Ag.$$

$$Fe^{\cdot\cdot} + Ag^{\cdot} \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Ag.$$

Es hätte schon genügt, nur eine der Komponenten der Gleichgewichtslösung durch Analyse festzustellen, da die Mengen der übrigen Stoffe berechenbar sind, wenn die Konzentration der Ausgangslösung bekannt ist. Der stöchiometrische Verlauf der Reaktion wurde nur in einem einzigen Falle durch vollständige Analyse der Gleichgewichtslösung festgestellt. Es ergab sich dabei:

Tabelle I.

Ausgangslösung		Gleichgewichtslösung		
$Fe^{\cdot\cdot}$ mol/ccm.	$Ag^{\cdot}$ mol/ccm.	$Fe^{\cdot\cdot}$ mol/ccm.	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ mol/ccm.	$Ag^{\cdot}$ mol/ccm.
0,0582	0,0992	0,0338	0,0250	0,0746

Die Reaktion verläuft also nach Gleichung I. —

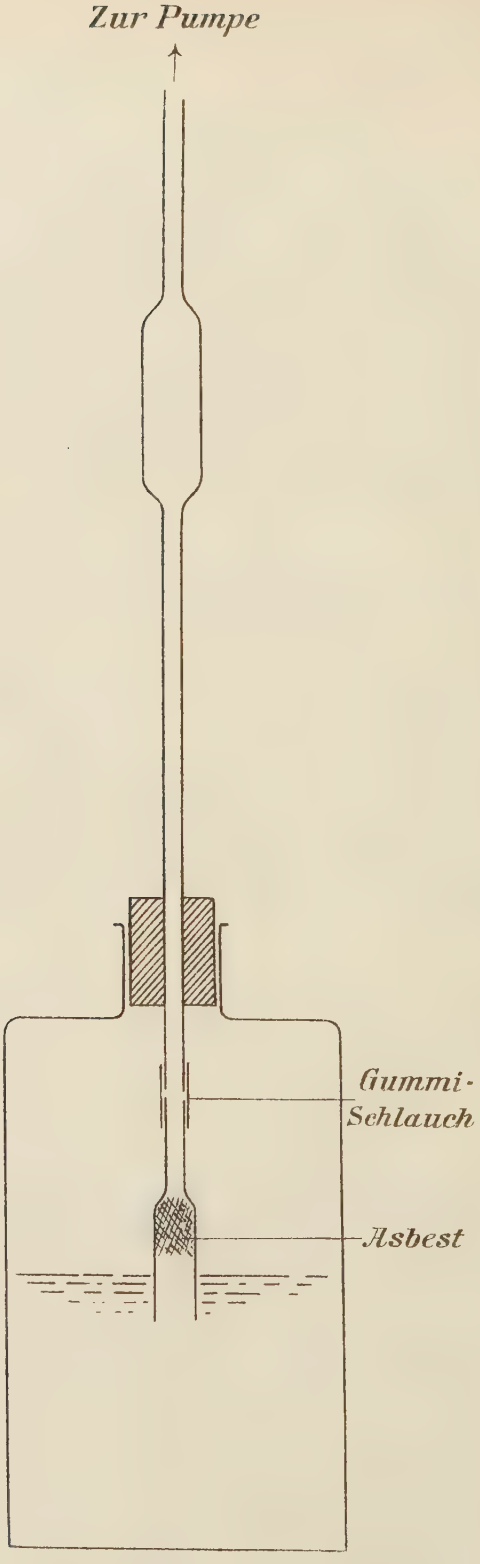

Fig. I

Im allgemeinen wurde nur die Ferrokonzentration und die Silberionenkonzentration der Gleichgewichtslösung bestimmt. Die Menge des entstandenen Ferrieisens und des ausgefallenen Silbers wurde aus den bekannten Anfangskonzentrationen als Differenz berechnet.

Um festzustellen, ob sich durch Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs in die Analyse erhebliche Fehler einschleichen könnten, wurde folgende Versuchsanordnung gewählt. Die Vorrichtung war ähnlich der in Fig. I dargestellten, doch war das enge Rohr länger (siehe Fig. II). Die Schüttelflaschen wurden mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch das eine Loch führte ein Rohr zu einem Kohlensäureapparat. Die Pipette c wurde mit dem Rohr b durch ein Stückchen Gummischlauch verbunden, doch befand sich die Verbindungsstelle jetzt über dem Stopfen. Sofort nachdem der Glasstopfen der Schüttelflasche abgenommen worden war, wurde er durch den Gummistopfen ersetzt; ein Kohlendioxydstrom wurde bei a eingeleitet und durch c wieder abgesaugt, wobei das Rohr b natürlich noch nicht in die Flüssigkeit eintauchen durfte. Man läßt den Kohlendioxydstrom mehrere Minuten hindurchstreichen, um die Luft sorgfältig zu entfernen. Dann wurde das Rohr b in die Flüssigkeit eingetaucht und die Lösung in die Pipette c eingesaugt. Die filtrierte Lösung wurde dann aus der Pipette (vergl. Fig. III) in eine Flasche gelassen, die mit Kohlendioxyd gefüllt war und etwas Schwefelsäure enthielt. In dieser Flasche wurde die Lösung mit Kaliumpermanganat titriert. Während der Titration passierte die Flasche ein Strom von Kohlendioxyd.

Der Silbergehalt der Lösung wurde durch Titration mit Ammoniumrhodanid bestimmt. Das feste Silber wurde nur einmal bestimmt. In diesem Falle wurde der Silber-

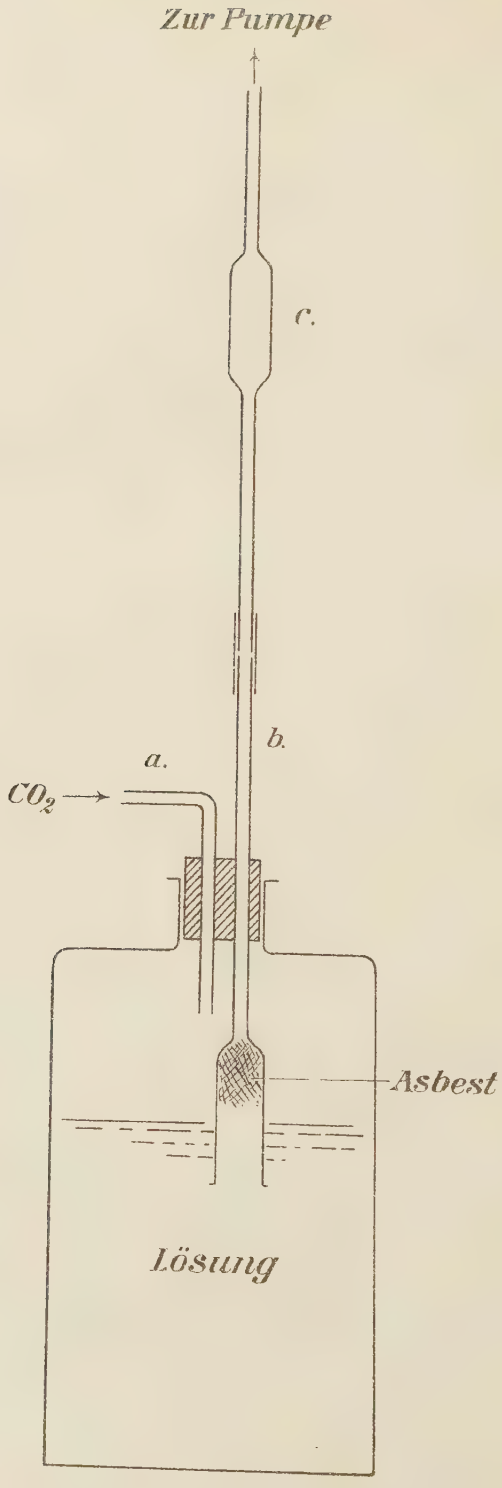

Fig. II

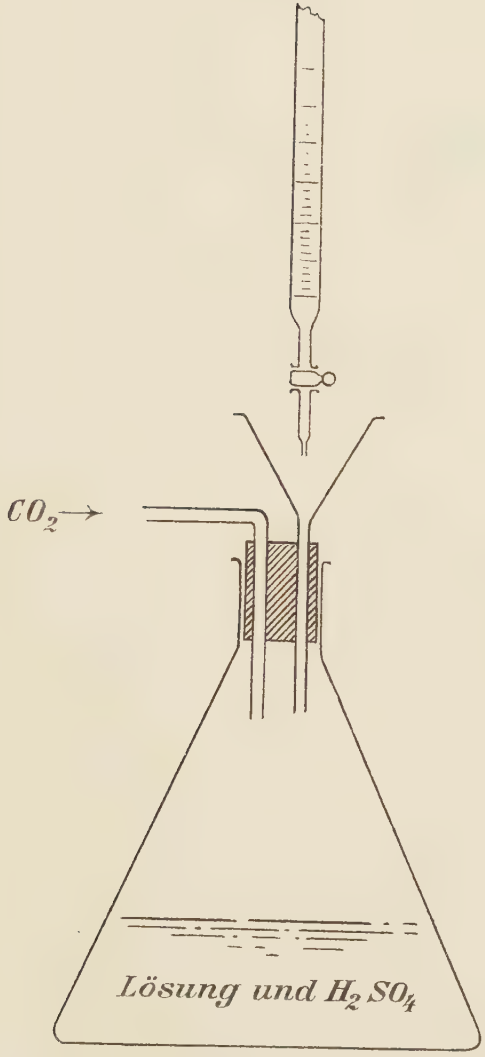

Fig. III

gehalt der Lösung wie immer bestimmt, der übrige Inhalt der Flasche durch ein gewöhnliches Filter gegossen, das in b zurückgehaltene Silber sorgfältig gewaschen, dann mit der Hauptmenge vereinigt, in Salpetersäure gelöst und wie oben bestimmt.

Das Ferrieisen wurde nur in wenigen Fällen ermittelt und sonst als Differenz vom Gesamteisen und Ferroeisen berechnet.

Teil II.

Gleichgewichtsversuche mit Nitratlösungen.

Es wurden zunächst verdünnte Lösungen von $Fe(NO_3)_2$ und $AgNO_3$ gemischt und untersucht. Die Reaktion, welche zu erwarten war, ist die folgende.

$$AgNO_3 + Fe(NO_3)_2 \rightleftarrows Fe(NO_3)_3 + Ag$$
$$Ag + Fe^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Ag$$

Die Gleichgewichtskonstante wird dann

$$\frac{[Fe^{\cdot\cdot}]\,[Ag^{\cdot}]}{[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]} = K$$

Tabelle II.

Ausgangslösung: $Fe^{\cdot\cdot}$ 0,0582 $Ag^{\cdot}$ 0,0992 NO_3' 0,2156 mol/ccm. T = 25,5°. C.

No.	Zeit	$Ag^{\cdot}$ mol/ccm.
1.	Sofort nach Mischung.	0,0865
2.	½ Stunde.	0,07480
3.	1 „	0,07455
4.	2 Stunden	0,07455
5.	4 „	0,0746
6.	6 „	0,0745
7.	24 „	0,0746

Nach einer halben Stunde war die Reaktion fast zum Stillstand gekommen. Nach einer Stunde war scheinbar Gleichgewicht erreicht, nach vierundzwanzig Stunden war keine Änderung eingetreten. Auch in achtundvierzig bis sechzig Stunden trat keine Änderung ein.

Tabelle III.

Versuch mit $Fe(NO_3)_2$ $AgNO_3$ Lösung. T = 25,5° C.

No.	Ausgangslösung.			Gleichgewichtslösung.					
	$Fe^{\cdot\cdot}$ mol/ccm.	$Ag^{\cdot}$ mol/ccm.	NO_3' mol/ccm.	$Fe^{\cdot\cdot}$ (gef.) mol/ccm.	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (ber. aus $Fe^{\cdot\cdot}$) mol/ccm.	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (ber. aus $Ag^{\cdot}$) mol/ccm.	$Fe^{\cdot\cdot}$ (ber. aus $Ag^{\cdot\cdot}$) mol/ccm.	$Ag^{\cdot}$ (gef.) mol/ccm.	K*)
1.	0,0582	0,0992	0,2156	0,0338	0,0244	0,0246	0,0336	0,0746	$102.\ 10^{-3}$
2.	0,0252	0,0992	0,1497	0,0182	0,0070	0,0072	0,0180	0,0920	$229.\ 10^{-3}$
3.	0,0252	0,050	0,10	0,0213	0,0038	0,0035	0,0217	0,0455	$288.\ 10^{-3}$

*) K ist auf der $Ag^{\cdot\cdot}$-Konzentration berechnet.

Für die Berechnung der Konstanten K wurden die Gesamtkonzentrationen an gefundenem Ferro-, Ferri- und Silbernitrat als Ionenkonzentrationen eingesetzt. Hierin liegt sicher eine Ungenauigkeit, da die Salze wohl kaum völlig ionisiert sind, jedenfalls aber das Ferrisalz partiell hydrolysiert ist.

Tabelle IV.

24 Stunden geschüttelt. $Fe(NO_3)_3$ + Metallisches Ag im Überschuß. T = 25,5 C.

No.	Ausgangslösung.			Gleichgewichtslösung.					
	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ mol/ccm.	Ag-Metall	NO_3' mol/ccm.	$Fe^{\cdot\cdot}$ (gef.) mol/ccm.	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (ber. aus $Fe^{\cdot\cdot}$) mol/ccm.	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (ber. aus $Ag^{\cdot}$) mol/ccm.	$Fe^{\cdot\cdot}$ (ber. aus $Ag^{\cdot}$) mol/ccm.	$Ag^{\cdot}$ mol/ccm.	K*)
1.	0,104	Über-schuß	0,312	0,0700	0,034	0,0422	0,0618	0,0618	$90.\ 10^{-3}$
2.	0,0523	„	0,1569	0,0357	0,0166	0,01508	0,0373	0,0373	$93.\ 10^{-3}$

*) K berechnet aus $Ag^{\cdot}$.

Wie man sieht, entsprechen die im Gleichgewicht gefundenen Konzentrationen von $Ag^{\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot}$ einander nicht. Dies deutet auf eine störende Nebenreaktion.

Tabelle IV enthält einige Versuche, bei welchen von Ferrieisen und metallischem Silber ausgegangen wurde.

Tabelle V.

$Fe(NO_3)_3$ + Metallisches Ag im Überschuß. T = 25,5° C

Ausgangslösung 1 u. 2 { $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 0,0523 ; NO_3' 0,1569

No.	Zeit	$Ag^{\cdot}$ in 1. mol/ccm.	$Ag^{\cdot}$ in 2. mol/ccm.
1.	24 Stunden	0,0373	0,0371
2.	30 „	0,0373	—
3.	48 „	—	0,0360
4.	3 Tage	—	0,0382
5.	5 „	—	0,0413

In einem Falle (Tab. V. 1.) kam die Reaktion in knapp vierundzwanzig Stunden zum scheinbaren Stillstand; es ging kein Silber mehr in Lösung. In einem andern Fall (Tab. V. 2.) zeigte sich zuerst das gleiche Verhalten, nach drei Tagen jedoch ging aufs neue fortgesetzt Silber in Lösung. Dieses Verhalten, die Inkonstanz von K und die schlechte Übereinstimmung der $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Ag^{\cdot}$-Konzentrationen in einigen Fällen legten die Vermutung nahe, daß vielleicht eine störende Nebenreaktion des Nitrates eintritt. Daher wurde zu Versuchen mit Sulfatlösungen übergegangen.

Teil III.

Gleichgewichtsversuche mit Sulfatlösungen.

Ich wollte nun den Einfluß des Anions auf das Gleichgewicht feststellen. Zu diesem Zwecke wurden Lösungen von Ferrosulfat und Silbernitrat bekannter Konzentration in verschiedenen Verhältnissen gemischt und geschüttelt. Die Resultate sind in Tabelle VI wiedergegeben.

Tabelle VI.

24 Stunden geschüttelt. — $AgNO_3$ + $FeSO_4$ Lösung T = 25,5° C.

	Ausgangslösung.				Gleichgewichtslösung.					
No.	$Fe^{\cdot\cdot}$ mol/ccm.	$Ag^{\cdot}$ mol/ccm.	NO_3' mol/ccm.	SO_4'' mol/ccm.	$Fe^{\cdot\cdot}$ (gef.) mol/ccm.	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ aus $Fe^{\cdot\cdot}$ ber. mol/ccm.	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ aus $Ag^{\cdot}$ mol/ccm.	$Fe^{\cdot\cdot}$ aus $Ag^{\cdot}$ mol/ccm.	$Ag^{\cdot}$ (gef.) mol/ccm.	K*)
1.	0,0254	0,0992	0,0992	0,0254	0,00581	0,0196	0,0202	0,0052	0,0791	$20.\ 4.\ 10^{-3}$
2.	0,0254	0,05	0,05	0,0254	0,00818	0,0172	0,0172	0,00818	0,0327	$15.\ 5.\ 10^{-3}$

*) K berechnet aus $Ag^{\cdot}$.

Ein Vergleich der Versuche 2 und 3 aus Tabelle III mit 1 und 2 aus Tabelle VI lehrt, daß die Gegenwart von Sulfat die Konstante bedeutend erniedrigt. Da nun das Gleichgewicht wahrscheinlich erreicht gewesen war, der Wert der Konstanten jedoch erheblich variiert, so müssen wir annehmen, daß hier neben der Hauptreaktion

$$Fe^{\cdot\cdot} + Ag^{\cdot} = Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Ag$$

noch eine andre Nebenreaktion mitgewirkt hat. Ob letztere Reaktion in einer Einwirkung des Nitrates auf $Fe^{\cdot\cdot}$ oder $Ag^{\cdot}$ bestanden hat, kann mangels weiterer Versuche nicht entschieden werden.

Die folgenden Gleichgewichtsversuche wurden mit Lösungen angestellt, die nur Sulfate enthielten:

Tabelle VII.

24 Stunden geschüttelt. Versuch mit $FeSO_4 + Ag_2SO_4$ T = 25,5° C.

No.	Ausgangslösung.			Gleichgewichtslösung					
	$Fe^{\cdot\cdot}$ mol/ccm.	$Ag^{\cdot}$ mol/ccm.	SO_4'' mol/ccm.	$Fe^{\cdot\cdot}$ (gef.) mol/ccm.	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ aus $Fe^{\cdot\cdot}$ mol/ccm.	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ aus Ag mol/ccm.	$Fe^{\cdot\cdot}$ aus Ag mol/ccm.	$Ag^{\cdot}$ mol/ccm.	K berechnet aus $Ag^{\cdot}$
1.	0,0505	0,025	0,062	0,0297	0,0208	0,0208	0,0297	0,00414	5. 9. 10^{-3}
2.	0,0252	0,025	0,0377	0 0102	0,0150	0,0150	0,0102	0,01004	6. 9. 10^{-3}

Ein Vergleich mit Tabelle III und VI zeigt, daß die Konstante K jetzt einen noch kleineren Wert angenommen hat.

Tabelle VIII.

24 Stunden geschüttelt. $Fe_2(SO_4)_3$ + Überschuß Ag (Pulver)
28 „ keine Änderung. T = 25,5° C.
48

No.	Ausgangslösung.			Gleichgewichtslösung.			
	Ag	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ mol/ccm.	SO_4 $SO_4^{\cdot\cdot}$	$Fe^{\cdot\cdot}$ ber. aus Ag	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ ber. aus Ag	$Ag^{\cdot}$	K*)
1.	Überschuß	0,0128	0,0192	0,00754	0,00533	0,00754	10. 7. 10^{-3}
2.	„	0,0254	0,0381	0,01195	0,0134	0,01195	10. 6. 10^{-3}
3.	„	0,0561	0,0841	0,0193	0,0368	0,0193	10. 1. 10^{-3}
4.	„	0,1092	0,1638	0,02927	0,08032	0,02927	10. 7. 10^{-3}

*) K berechnet aus $Ag^{\cdot}$.

Tabelle IX.

24 Stunden geschüttelt. In 48—72 Stunden trat keine Änderung ein.

$Fe_2(SO_4)_3 + Ag$ (Pulver) in Überschuß.
$T = 35^0$ C.

No.	Ausgangslösung. Ag	Fe··· mol/ccm.	SO_4''	Gleichgewichtslösung. Fe·· aus Ag·	Fe··· aus Ag·	Ag·	K
1.	Überschuß	0,0128	0,0192	0,00852	0,00435	0,00852	$16.7.10^{-3}$
2.	„	0,0254	0,0381	0,0138	0,0116	0,0138	$16.5.10^{-3}$
3.	„	0,0561	0,0841	0,0234	0,0327	0,0234	$16.7.10^{-3}$
4.	„	0,1092	0,1638	0,0361	0,0731	0,0361	$17.8.10^{-3}$

Geht man dagegen von der Ferrisulfatseite aus, d. h. schüttelt man Ferrisulfatlösung mit metallischem Silber, so gelangt man zu Werten von K, welche größer sind als im umgekehrten Falle.

Wir sehen also, daß die Reaktion

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Ag \rightleftarrows Ag^{\cdot} + Fe^{\cdot\cdot}$$

zwar umkehrbar verläuft, daß man jedoch scheinbar nicht zu identischen Zuständen von beiden Seiten gelangt, und zwar scheint die Reaktion von einer der beiden Seiten aus zu weit zu verlaufen. Denn, wenn wir von der Ferroseite ausgehen, finden wir eine kleinere Konstante, d. h. es scheint sich zu viel Ferroeisen in Ferrieisen umgesetzt zu haben und entsprechend im umgekehrten Falle. Um die Ursache dieses Verhaltens zu finden, wurde eine Reihe von Gleichgewichtsversuchen mit verschiedenen Zusätzen angestellt.

Tabelle X.

24 Stunden geschüttelt. Nach 48 Stunden keine Änderung. Kaliumsulfat-Zusatz. $Fe_2(SO_4)_3$ + Ag (Überschuß) T = 25,5° C.

	Ausgangslösung.			Gleichgewichtslösung.			
No.	Ag	Fe··· mol/ccm.	SO_4''	Fe·· ber. aus Ag	Fe··· ber. aus Ag	Ag·	K
1.	Überschuß	0,0244	0,0866	0.00999	0,0144	0,00999	$6.9.10^{-3}$
2.*)	„	0,0244	0,0866	0,00995	0,0144	0,00995	$6.9.10^{-3}$
3.	„	0,0250	0,1375	0,00920	0,0158	0,00920	$5.3.10^{-3}$
4.	„	0,0250	0,2375	0,00854	0,0165	0,00854	$4.4.10^{-3}$
5.	„	0,0250	1,0375 (gesättigt K_2SO_4)	0,007611	0,0174	0,007611	$3.3.10^{-3}$

*) In schwarzer Flasche geschüttelt.

Tabelle XI.

24 Stunden geschüttelt, nach 48 Stunden keine Änderung. $Fe_2(SO_4)_3$ + Ag (Überschuß). Zusatz von $(NH_4)_2SO_4$ T = 25,5°C.

	Ausgangslösung			Gleichgewichtslösung					
No.	Ag	Fe···	SO_4''	Fe·· gefunden	Fe··· ber. aus Fe··	Fe··· ber. aus Ag·	Fe·· ber. aus Ag·	Ag·	K*)
1.	Überschuß	0,0555	0,0832	0,0191	0,0364	0,0357	0,0198	0,0198	$10.9.10^{-3}$
2.	„	0,0555	0,1332	0,0172	0,0383	0,0376	0,0178	0,0178	$8.4.10^{-3}$
3.	„	0,0555	0,1832	0,0160	0,03741	0,0388	0,0166	0,0166	$7.1.10^{-3}$
4.	„	0,111	0,166	0,0292	0,0818	0,0806	0,0304	0,0304	$11.4.10^{-3}$
5.	„	0,111	0,216	0,0262	0,0848	0,0840	0,0270	0,0270	$8.7.10^{-3}$
6.	„	0,111	0,266	0,0252	0,0858	0,0849	0,0261	0,0261	$8.0.10^{-3}$

*) K ist aus Ag· berechnet.

Wie man sieht, findet durch Sulfatzusätze eine Erniedrigung des Wertes von K statt. Dies erscheint nicht wunderbar. Von den drei Ionenarten $Ag^{\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ werden die $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen am meisten zur Komplexbildung mit überschüssigem Sulfat geneigt sein. Ein Teil des $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ wird daher zur Komplexbildung verbraucht und dadurch für das Gleichgewicht unwirksam werden. Setzen wir nun in dem Ausdruck für K von neuem die Gesamtferrikonzentration ein, so machen wir den Nenner des Bruches zu groß und K wird zu klein. Der Einfluß der Sulfatzusätze ist somit kein ungewöhnlicher.

Vor allem mußte ich zu entscheiden suchen, ob die beobachtete Anomalie einer Störung bei der Einstellung des Gleichgewichtes von der Ferro- oder der Ferriseite zuzuschreiben ist, oder ob vielleicht bei beiden Reaktionen Störungen im Spiel sind.

Eine Betrachtung der Zahlenwerte von K in den Tabellen VII und VIII zeigt, daß die Konstanz von K bei weitem am besten in Tabelle VIII erfüllt ist. Man kann also vermuten, daß die Störung bei Versuchen von der Ferriseite am wenigsten zur Geltung kommt. Einige Versuche bei 35° C sprechen in demselben Sinne (siehe Tab. IX und XII), wenn auch meist ein geringer Rückgang der $Ag^{\cdot}$-Konzentration während längerer Zeit zu verzeichnen ist. $Ag^{\cdot}$ nimmt also zuerst rasch einen Maximalwert an, um dann wieder langsam zu sinken.

Tabelle XII.

Versuch mit $Fe_2(SO_4)_3 + Ag$ (Pulver). $T = 35^0$ C
Zusatz von Kalium-Sulfat.

Schüttel-dauer		Ausgangslösung			Gleichgewichts-lösung
No.	Tage	Ag	$Fe^{\cdots}$ mol/ccm.	SO_4'' mol/ccm.	Ag· mol/ccm.
1.	2 Tage	Überschuß	0,0250	0,0875	0,0111
	4 „	„	—	—	0,0109
	6 „	„	—	—	0,01034
2.	3 „	„	0,0254	0,1381	0,0101
	5 „	„	—	—	0,00969
	7 „	„	—	—	0,00894
3.	3 „	„	0,0254	0,2381	0,00925
	5 „	„	—	—	0,00900
4.	3 „	„	0,0254	1,0381	0,00801
	5 „	„	—	—	0,00703
	7 „	„	—	—	0,00569
*)5.	1 Tag	„	0,0254	0,2364	0,0103
	2 Tage	„	—	—	0,0103
	4 „	„	—	—	0,0103

*) Schwarze Flasche.

Teil IV.

Der Einfluß des Bodenkörpers.

Es lag die Vermutung nahe, daß das merkwürdige Verhalten der Gleichgewichtsreaktion auf Verschiedenheiten in der Natur des metallischen Silbers zurückzuführen sei. Zwei verschiedene Modifikationen des Silbers müßten zu verschiedenen Gleichgewichten führen. Darum wurden Versuche mit Ferrilösungen angestellt, zu denen metallisches Silber, welches durch die Ferroreaktion gebildet war, zugefügt wurde. Das benutzte Silber wurde durch Mischung von Ferrosulfat und Silbernitrat bereitet und sofort nach der Mischung isoliert. Trocknung des Silbers hatte auf die Gleichgewichtsversuche keinen Einfluß.

Ein großer Überschuß von solchem feinverteilten Silber wurde zu einer 0,0254 gr. Fe-normalen $Fe_2(SO_4)_3$-Lösung gegeben; nach vierundzwanzigstündigem Schütteln enthielt die Lösung 0,0119 gr. Ag mol/ccm. Silbersulfat. Nach weiteren 24 Stunden war keine Änderung eingetreten; die Konstante K berechnete sich zu $10.\,6.\,10^{-3}$ in Übereinstimmung mit Tabelle VIII. Nun wurde die Gleichgewichtslösung weggegossen und neue Ferrisulfatlösung zu dem alten Silber gegeben. Nach 24 Stunden hatte sich wieder das alte Gleichgewicht eingestellt. Der Bodenkörper hatte sich also während der Reaktion nicht verändert.

Zu dem nämlichen Resultat führte der folgende Versuch: Eine 0,1092 mol/ccm. Fe$^{\cdots}$-normale Ferrisulfatlösung wurde mit Silber im Überschuß ins Gleichgewicht gesetzt; — die Gleichgewichtslösung enthielt 0,0292 mol Silber im ccm. Die Lösung wurde vom Silber abfiltriert, dann

neues Silber in großer Menge zugesetzt und nach vierundzwanzigstündigem Schütteln analysiert. Der Silbergehalt wurde wieder zu 0,0292 gr. mol/ccm gefunden. K ergab sich zu 10. 6. 10^{-3} in Übereinstimmung mit Tabelle VIII.

Zwei verschieden konzentrierte Ferrisulfatlösungen wurden mit reinem Silberblech geschüttelt. Nach ungefähr 530 Stunden war derselbe Gleichgewichtspunkt erreicht wie mit Silberpulver. Es wurde dann noch weitere 350 Stunden geschüttelt; eine Änderung trat nicht mehr ein.

Tabelle XIII.

Versuch mit $Fe_2(SO_4)_3$ + Metallischem Ag verschiedener Art im Überschuß. T = 25,50 C

No.	Ausgangslösung: Zeit des Schüttelns	Ag	Fe··· mol/ccm	SO_4''	Gleichgewichtslösung: Fe·· aus Ag ber.	Fe··· aus Ag ber.	Ag·	K
1.	1 Tag	Pulver	0,0254	0,0381	0,01195	0,0134	0,01195	10. 6. 10^{-3}
2.	36 Tage	Blech	0,0254	0,0381	0,01185	0,0136	0,01185	10. 3. 10^{-3}
3.	1 Tag	Pulver	0,1092	0,1638	0,02927	0,08032	0,02927	10. 7. 10^{-3}
4.	35 Tage	Blech	0,1092	0,1638	0,0296	0,0796	0,0296	10. 9. 10^{-3}

Diese Versuche zeigen, daß das von der Ferriseite erreichte Gleichgewicht unabhängig ist von der Oberfläche und der Verteilung des metallischen Silbers.

Es wurde auch in Erwägung gezogen, daß die Menge des Silbers einen Einfluß ausüben könnte. Um dies unter möglichst vergleichbaren Umständen feststellen zu können, wurden folgende Versuche gemacht.

Eine Lösung von Ferrisulfat (0,1092 g mol/ccm) wurde 24 Stunden bei 25,5° C geschüttelt und enthielt dann 0,0293 mol Ag im ccm.^{3} (in Übereinstimmung mit Tabelle VIII). Nach weiterem vierundzwanzigstündigem Schütteln war keine Änderung eingetreten. Die Gleichgewichtslösung wurde dann in drei Teile geteilt:

1. Der erste Teil blieb in Berührung mit demselben Bodenkörper, wurde weiter geschüttelt und nach 24, beziehungsweise 48 Stunden analysiert. Der Silbergehalt war in allen Fällen 0,0293 mol/ccm geblieben.
2. Der zweite Teil der Gleichgewichtslösung wurde vom ursprünglichen Silber durch Filtration befreit und dann mit neuem Silber in sehr großer Menge versetzt. Die Analyse nach 24- resp. 48stündigem Schütteln ergab den alten Silberwert.
3. Der dritte Teil wurde ebenfalls vom ursprünglichen Silber durch Filtration befreit und mit sehr wenig krystallinischem Silber versetzt. Nach 24 und 48 Stunden wurde analysiert; eine Änderung hatte nicht stattgefunden. Dann wurde noch eine Spur von Silberkrystallen zugesetzt und wieder 48 Stunden geschüttelt, doch konnte wiederum keine Änderung beobachtet werden.

Nach alledem ist es sehr wahrscheinlich, daß das von der Ferriseite erreichte Gleichgewicht ein wahres Gleichgewicht ist und daß bei der Einstellung des Gleichgewichts von der Ferroseite ein noch festzustellender Einfluß störend mitgewirkt hat.

Teil V.

Die Störung der Reaktion.

Nunmehr wurde der Verlauf der Reaktion

$$2\,FeSO_4 + Ag_2SO_4 \rightleftharpoons Fe_2(SO_4)_3 + 2\,Ag$$

einem eingehenden Studium unterzogen. Zunächst wurde untersucht, ob die Form, in welcher das Ferrosulfat und das Silbersulfat in die Reaktion eingeführt werden, einen Einfluß hat. Zu diesem Zweck wurden folgende beiden Systeme angesetzt:

1. 0,3473 g $FeSO_4$ (fest) + 0,1944 g Ag_2SO_4 (fest) + 50 ccm^3 H_2O
2. (0,3473 g $FeSO_4$ in 15 ccm^3 H_2O) + (0,1944 g Ag_2SO_4 in 35 ccm^3 H_2O). Die Analyse ergab nach 24stündigem Schütteln:

Tabelle XIV.

Syst. I 0,3473 g $FeSO_4$ (fest) + 0,1944 g Ag_2SO_4 (fest) + 50 ccm. H_2O
Syst. II [0,3473 g $FeSO_4$ + 15 ccm. H_2O (gelöst)] + [0,1944 g Ag_2SO_4 + 35 ccm. H_2O (gelöst)].

24 Stunden geschüttelt. T = 25,5°C

Gleichgewichtslösung. Syst. I.				Gleichgewichtslösung. Syst. II.			
$Fe^{\cdot\cdot}$	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	$Ag^{\cdot}$	K	$Fe^{\cdot\cdot}$	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	$Ag^{\cdot}$	K
0,0102	0,0148	0,0102	$7.0.10^{-3}$	0,01019	0,0148	0,01019	$7.0.10^{-3}$

Nach 48 Stunden wurde wieder analysiert, eine Änderung hatte nicht stattgefunden. In beiden Fällen hatte sich das Silber als zusammenhängender Spiegel an den Wänden der Flasche abgeschieden. Ein Unterschied der Gleichgewichtskonzentrationen war nicht zu konstatieren.

Der nächste Versuch sollte den Einfluß der festen Silberphase feststellen. Es wurde eine Lösung genau wie System I angesetzt und bis zur Einstellung des Gleichgewichts geschüttelt (0,0109 mol/ccm). Die Lösung wurde dann vom Silber befreit und in zwei Teile geteilt. In beiden Fällen kamen andre, silberspiegelfreie Flaschen zur Anwendung.

1. Der eine Teil wurde mit frischem Silber im Überschuß versetzt und 48 Stunden geschüttelt. Die Analyse ergab 0,00975 mol/ccm.
2. Der zweite Teil wurde mit wenig Silber versetzt und 48 Stunden geschüttelt. Die Analyse ergab 0,00934 mol/ccm. Danach scheint also das in Tabelle VII beobachtete Gleichgewicht kein wahres Gleichgewicht zu sein.

Es wurden dann neue Lösungen von der gleichen Koncentration angesetzt und geschüttelt. In keinem Falle wurde jedoch wieder ein Silberspiegel wie in den Versuchen der Tabelle XIV erhalten und ebensowenig kam die Reaktion jetzt an irgend einer ausgezeichneten Stelle zum Stillstand.

Tabelle XV.

Versuch mit $FeSO_4 + Ag_2SO_4$. $T = 25{,}5^0$ C.

Ausgangslösung.	mol. $Ag^{\cdot}$	mol. $Fe^{\cdot\cdot}$	mol. SO_4''	Eine geringe Menge Ag-Krystalle wurden zugesetzt.
Versuch I. ccm enthalt.	0,025	0,025	0,037	
Versuch II. „ „	0,025	0,025	0,037	

	Versuch I.		Versuch II.	
No.	Zeit des Schüttelns.	$Ag^{\cdot}$ mol/ccm.	Zeit des Schüttelns.	$Ag^{\cdot}$ mol/ccm.
1.	1 Tag	0,00951	1 Tag	0,0092
2.	2 Tage	0,00921	2 Tage	0,00950
3.	3 „	0,00880	3 „	0,00922

Fortsetzung von Tabelle XV.

Versuch mit $FeSO_4 + Ag^2SO_4$. $T = 25{,}5^0$ C.

Ausgangslösung.	mol. $Ag^{\cdot}$	mol. $Fe^{\cdot\cdot}$	mol. SO_4''	Eine geringe Menge Ag-Krystalle wurden zugesetzt.
Versuch I. ccm enthalt.	0,025	0,025	0,037	
Versuch II. „ „	0,025	0,025	0,037	

	Versuch I.		Versuch II.	
No.	Zeit des Schüttelns.	$Ag^{\cdot}$ mol/ccm.	Zeit des Schüttelns.	$Ag^{\cdot}$ mol/ccm.
4.	5 „	0,00844	5 „	0,00868
5.	6 „	0,00795	6 „	0,00839
6.	7 „	0,00776	7 „	0,00832
7.	9 „	0,0072	9 „	0,00785
8.	12 „	0,00660	12 „	0,00730
9.	17 „	0,00575	17 „	0,00670
10.	22 „	0,00515		
11.	32 „	0,00315		

Tabelle XVI.

Versuch mit $Fe_2SO_4 + Ag_2SO_4$. $T = 35^0$ C

Ausgangslösung

$Ag^{\cdot}$	$Fe^{\cdot\cdot}$	SO_4''
0,025	0,025	0,037 mol/ccm.

No.	Zeit	$Ag^{\cdot}$ mol/ccm.
1.	1 Tag	0,0099
2.	3 Tage	0,00952
3.	6 „	0,00850
4.	10 „	0,00773
5.	16 „	0,00675

Je länger man schüttelte, desto farbloser wurde die Lösung; dagegen war das krystallinische Silber nicht mehr rein, sondern enthielt ein feines, gelbes Pulver, welches sich nur sehr langsam absetzte. Die Flaschen der Versuche in Tabelle XVI blieben noch längere Zeit stehen. Dann wurden Bodenkörper und Lösung analysiert. Der Bodenkörper enthielt viel Eisen, 0,0524 g auf 0,1420 g Silber. Es wurden mehrere Proben aus verschiedenen Flaschen analysiert; meist wurde etwas Sulfat gefunden, in einem Falle jedoch wurde der Bodenkörper ganz sulfatfrei erhalten.

Die Eisenverbindung, welche mit dem Silber ausfiel, war so gut wie unlöslich in konzentrierter Salpetersäure. Es ist somit sehr wahrscheinlich, daß es sich um Ferrioxyd, bezw. ein Hydrat desselben handelt.

Damit ist die Natur der Störung erkannt, die bei den Versuchen mit Ferrosulfat und Silbersulfat zur Einstellung falscher Gleichgewichte geführt, bezw. die Einstellung von Gleichgewichten überhaupt verhindert hat.

Ein Teil des Ferrisulfats ist in wässriger Lösung hydrolxtysch gespalten und die Lösung ist gesättigt oder übersättigt an dem wenig löslichen Hydroxyd, welches sich zum größten Teil im kolloidalen Zustande befindet. Sobald nun durch irgend einen Einfluß Ferrikhydroxyd aus der Lösung ausfällt, ist das hydrolytische Gleichgewicht gestört; daher setzen sich neue Ferriionen zu undissoziiertem Ferrihydroxyd um; dadurch wird aber das Gleichgewicht

$$Fe^{\cdot\cdot} + Ag^{\cdot} \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Ag$$

gestört; die Ferriionenkonzentration ist zu klein geworden und die Reaktion nimmt von links nach rechts ihren Fortgang.

Warum tritt nun diese Störung bei Versuchen von der Ferrosulfatseite, nicht aber bei Versuchen von der

Ferrisulfatseite auf? — Dies muß auf dem eigentümlichen Verhalten kolloidaler Eisenhydroxydlösungen beruhen. Jedenfalls sind auch die scheinbar normalen Gleichgewichtslösungen, die von der Ferriseite unter Silberauflösung erhalten wurden, in Bezug auf Eisenhydroxyd metastabil. Zum Ausfällen des Eisenhydroxyds bedarf es jedoch eines auslösenden Vorganges. Dieser findet sich bei der Reaktion von der Ferroseite in dem Ausfallen des fein verteilten krystallinischen Silbers. Die kolloidalen Eisenhydroxydteilchen der Lösung dienen dem ausfallenden Silber als Abscheidungszentren und werden von ihm eingeschlossen. Ist erst einmal etwas Hydroxyd ausgefallen, so katalysiert dieses seine weitere Abscheidung. Die Richtigkeit der letzteren Annahme beweist folgender Versuch.

Es muß möglich sein, auch das normale, von der Ferriseite erreichte Gleichgewicht zu stören, wenn man die Ausfällung des Hydroxyds künstlich veranlaßt. Zu diesem Zwecke wurde eine Ferrisulfatlösung mit Silber ins Gleichgewicht gesetzt; das Verhalten war normal.

Tabelle XVII.

Versuch mit $Fe_2(SO_4)_3$ + Ag-Metall T = 25,5° C

(Ein ccm. Ausgangslösung enthält 0,024 mol $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$)
„ „ Gleichgewichtslösung enthält 0,01167 mol $Ag^{\cdot}$)

Zeit	Ausgangslösung Ag	Ausgangslösung SO_4''	Ausgangslösung $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	Gleichgewichtslösung $Ag^{\cdot}$	Zusatz einer Spur von eisenhaltigen Silber: $Ag^{\cdot}$ + eisenhaltiges Silber
1 Tag	Überschuß	0,036	0,024	0,01167	—
2 Tage	—	—	—	0,01167	—
4 „	—	—	—	—	0,01167
„	—	—	—	—	0,0115

Am 2. Tage eine kleine Spur eines eisenhaltigen Silberniederschlags, wie er durch lange Einwirkung von Ferrosulfat auf Silbersulfat erhalten wird, zugesetzt und wieder geschüttelt. Jetzt geht die Reaktion wie nach unsrer Auffassung vorherzusehen ist, wieder rückwärts; das zugesetzte Eisenhydroxyd-Silbergemisch löst die Übersättigung an Eisenhydrat aus und muß die Reaktion in der Richtung

$$Fe^{\cdot\cdot} + Ag^{\cdot} \rightarrowtail Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Ag$$

verlaufen.

Das fein verteilte Silber, welches bei den Versuchen von der Ferriseite im allgemeinen angewandt wurde, ist jedenfalls eisenfrei gewesen, denn es führte zu demselben Gleichgewichtszustand, wie Silberblech (Tabelle XIII). Die Herstellungsweise dieses fein verteilten Silbers durch Einwirkung von Ferrosulfat auf Silbersulfat könnte vielleicht die Bildung von Ferrihydroxyd erwarten lassen. Aber es wurde stets das Silber nach ganz kurzer Einwirkung der beiden Lösungen abfiltriert, so daß die langsam erfolgende Eisenhydroxydabscheidung noch nicht merklich eingetreten war.

Teil VI.

Die Lichtempfindlichkeit der Nebenreaktion.

Es bleibt noch zu erklären, warum gerade die beiden Versuche der Tabelle XIV, bei denen sich an den Flaschenwänden ein Silberspiegel gebildet hatte, zu gut definierten Gleichgewichten geführt haben, während dies doch sonst bei der Einwirkung von Ferroion auf Silberion nicht der Fall gewesen ist. Die dort gefundene Gleichgewichtskonstante ist zwar gegenüber der normalen Konstanten in Tabelle VIII etwas zu klein ($7{,}10^{-3}$ gegen 10.10^{-3}), kann aber doch kein gewöhnlicher Zufallswert sein. Dies zeigt erstens die Übereinstimmung der beiden Versuche in

Tabelle XIV. Dann aber liegt ein Versuch von Pissarjewsky[1]) vor, der mit meinen Versuchen aus Tabelle XIV gut übereinstimmt.

Pissarjewsky fand die Konstante der Reaktion $Ag_2SO_4 + FeSO_4 \rightleftarrows Fe_2(SO_4)_3 + 2\,Ag$ für $T = 25^0$ C nach 168stündigem Schütteln zu $K = 7.93.10^{-3}$ während ich $7.0.10^{-3}$ fand.

Es liegt nahe, dem durch den Silberabschluß herbeigeführten Lichtabschluß der Flaschen eine Bedeutung zuzuschreiben. Zur Entscheidung der Frage wurden Versuche in schwarzen Flaschen angesetzt.

Tabelle XVIII.

Versuch mit $Fe_2SO_4 + Ag_2SO_4$ in schwarzen und in durchsichtigen Flaschen. $T = 25{,}5^0$ C.

Ausgangslösung		$Fe^{\cdot\cdot}$ mol/ccm. 0,025	$Ag^{\cdot}$ mol/ccm. 0,025	SO_4'' mol/ccm. 0,037	
Zeit.	Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.	Versuch IV.	
	$Ag^{\cdot}$ in schwarzer Flasche	$Ag^{\cdot}$ in schwarzer Flasche	$Ag^{\cdot}$ in durchsichtiger Flasche	$Ag^{\cdot}$ in schwarzer Flasche	
1 Stunde.	—	0,00990	0,00987	—	
1 Tag.	0,0103	0,00990	0,00970	–	
2 Tage.	0,0103	0,00975	0,00946	—	
14 „	—	0,00675	0,00710	—	
4 „	—	—	—	0,0103	
7 „	—	—	—	0,0101	
9 „	—	—	—	0,00970	

Die Reaktion ist also wirklich nach 24 Stunden zum Stillstand gekommen und die Gleichgewichtskonstante stimmt mit derjenigen aus Tabelle XIV gut überein. Eine Lichteinwirkung ist also in der Tat zu konstatieren.

[1]) Central-Blatt 1904 I. S. 1314 Journ. Russ. Chem. Gesell. 35, 1204—15/1906.

Eine andre Vermutung, der Alkaligehalt des Glases könne von Einfluß sein, wurde ebenfalls geprüft.

Tabelle XIX.

Versuch mit $FeSO_4 + Ag_2SO_4$ in Jenaer Glas. $T = 25{,}5^0$ C

Ausgangslösung				Gleichgewichtslösung
Zeit	$Fe^{\cdot\cdot}$	$Ag^{\cdot}$	SO_4''	$Ag^{\cdot}$
1 Tag	0,025	0,025	0,037	0,00958
2 Tage	—	—	—	0,00930
3 „	—	—	—	0,00900

Diese in Jenaer Glas ausgeführten Versuche zeigten, daß sich das Gleichgewicht zwar vorübergehend wie in Tabelle XIV einstellt, daß aber dann doch nach ziemlich kurzer Zeit weitere Zersetzung eintritt wie gewöhnlich.

Auch bei den Versuchen im Dunkeln tritt nach mehreren Tagen eine Zersetzung ein; doch verläuft diese viel langsamer, als in dem Jenaer Glas. Die Nebenreaktion ist also lichtempfindlich.

Warum ist nun aber die Konstante der Ferroreaktion, wie sie bei Lichtausschluß erhalten wurde ($7.\ 10^{-3}$), kleiner als die Konstante der normalen Ferrireaktion ($10.\ 10^{-3}$)?

Eine Verkleinerung der Konstanten bedeutet, daß die Ferrikonzentration, mit der wir rechnen, zu groß ist, daß sie in Wirklichkeit kleiner ist, d. h. daß Ferrieisen ausgefallen ist. Wir denken uns nun die Ausfällung des Eisenhydroxyds in ihre beiden Phasen zerlegt in die hydrolytische Reaktion:

(a) $Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3\ OH' \rightarrowtail Fe(OH)_3$ (übersättigt und kolloidal gelöst)

und in die Fällungsreaktion:

(b) $Fe(OH)_3$ (übersättigt und kolloidal gelöst) $\rightarrowtail Fe(OH)_3$ Niederschlag.

Die Fällungsreaktion b wird, wie wir wissen, durch ausfallendes Silber ausgelöst. Nehmen wir nun an, daß die Reaktion a im Dunkeln nur sehr langsam, im Licht dagegen rascher verläuft, so ist klar, daß bei der Reaktion

$$Fe^{\cdot\cdot} + Ag^{\cdot} \rightarrowtail Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Ag$$

das ausfallende Silber höchstens nur gerade so viel Eisenhydroxyd zum Ausfallen bringen kann, als im hydrolytischen Gleichgewicht a von Anfang an bereits vorhanden ist. Nachlieferung von Hydroxyd nach Gleichung a und weitere Ausflockung durch bereits gefallenes $Fe(OH)_3$ kann also im Dunkeln nur sehr langsam erfolgen. Im Licht dagegen wird nach a fortgesetzt $Fe(OH)_3$ geliefert und gemäß b gefällt. Die Erniedrigung der Konstanten bei Ferroversuchen im Dunkeln gegenüber der Ferrikonstanten ist also der Ausfällung jener kleinen, von vornherein in der Lösung vorhandenen Ferrihydroxydmenge zuzuschreiben.

Zusammenfassung.

1. Die Einwirkung von Ferriion auf metallisches Silber in Sulfatlösungen führt bei 25,5° C zu einem gut definierten Gleichgewicht, bei welchem meßbare Konzentrationen von Ferro-, Ferri- und Silberion neben festem Silber stabil sind.
2. Die Einwirkung von Ferrosulfat auf Silbersulfat führt im allgemeinen zu keinem Gleichgewichtszustand. Es findet dauernd Silberabscheidung und Ausfällung von Eisenhydroxyd statt.
3. Die Einwirkung von $FeSO_4$ auf Ag_2SO_4 führt im Dunkeln zu einem meßbaren Gleichgewichtszustand. Weitere Zersetzung findet erst nach vielen Tagen und dann nur sehr langsam statt.
4. Die Konstanten der von der Ferro- und Ferriseite erreichten Gleichgewichte sind nicht genau identisch (7.10^{-3} bezw. 10.10^{-3}). Doch ist diese Differenz wahrscheinlich nur einer geringen Ferrihydroxydabscheidung bei der Einstellung von der Ferroseite zuzuschreiben.
5. Die Ausfällung von Eisenhydroxyd aus seiner übersättigten Lösung wird durch Abscheidung von Silber und Gegenwart von festem Eisenhydroxyd beschleunigt.
6. Die hydrolytische Bildung des Eisenhydroxyds wird durch Licht beschleunigt.

Lebenslauf.

Ich, Mary Violette Dover, Tochter des Mitinhabers einer Feuer-Versicherungs-Gesellschaft, Frederick Dover, bin am 21. Dezember 1874 in Peterborough, Ontario-Canada, geboren. Ich besuchte eine Privatschule bis zum Jahre 1886, später, von September 1886 bis Juni 1894 das Collegiate Institute in meiner Vaterstadt und trat im September 1894 in die Mc Gill University Montreal, Canada ein, wo ich nach vierjährigem Studium im Jahre 1898 den Grad „Baccalaureatus in artibus“ erhielt. Im Jahre 1900 erhielt ich den Grad „Magistratus in Scientia“ nach weiterem zweijährigen Studium an derselben Universität, wo ich auch bis Juni 1905 als Assistentin tätig war. Am 9. Mai 1908 bestand ich das Verbandsexamen, am 29. Juli 1908 das Examen rigorosum.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren:

Abegg, Baumgartner, Hintze, Ladenburg, Lummer.

Ihnen allen spreche ich meinen herzlichsten Dank aus.